

Bibliographic Information

Oligomers from 3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl isocyanate. Schmitt, Karl; Disteldorf, Josef; Schmitt, Felix. (Veba-Chemie A.-G.). Ger. Offen. (1971), 7 pp. CODEN: GWXXBX DE 1934763 19710128 Patent written in German. Application: DE 69-1934763 19690709. CAN 75:7537 AN 1971:407537 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 1934763	A	19710128	DE 1969-1934763	19690709

Priority Application

DE 1969-1934763	19690709
-----------------	----------

Abstract

Treatment of 3-(isocyanatomethyl)-3,5,5-(trimethylcyclohexyl) isocyanate with Bu₃P for 3-4 weeks at room temp. or 3 hr at 105°, under N, gave oligomer product mixts., the largest part of which consisted of dimers, namely N,N'-bis(1,3,3-trimethyl-5-isocyanatocyclohexylmethyl)-1,3-diaza-2,4-dioxocyclobutane (I). A polyurethane lacquer prepd. from the dimer- and trimer-contg. product mixt., a polyester prepolymer, and TiO₂ pigment did not yellow when exposed to uv radiation for 7 days.

61

Int. Cl.:

C 07 d

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

62

Deutsche Kl.: 12 p, 10/01

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1934 763

Aktenzeichen: P 19 34 763.8

Anmeldetag: 9. Juli 1969

Offenlegungstag: 28. Januar 1971

Ausstellungspriorität: —

31

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von oligomerer Isocyanate

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Veba-Chemie AG, 4660 Gelsenkirchen-Buer

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Schmitt, Dr. Karl, 4690 Herne; Disteldorf, Dr. Josef;
Schmitt, Dr. Felix; 4680 Wanne-Eickel

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1934763

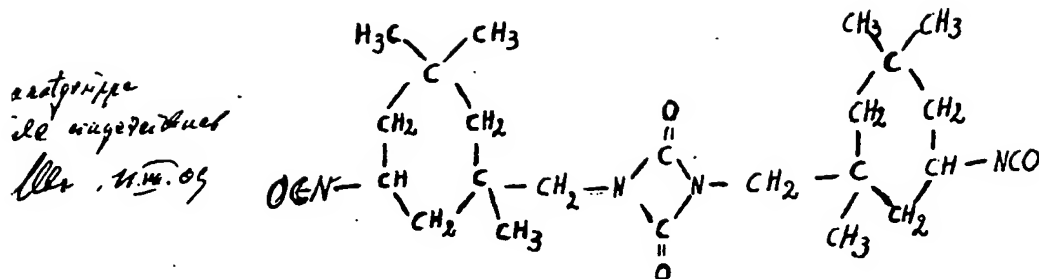
Verfahren zur Herstellung oligomerer Isocyanate

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Gemisches von Di- und Trimeren eines cycloaliphatischen Diisocyanates.

Es ist bekannt, daß unter der katalytischen Einwirkung von aliphatischen und gemischt aromatisch-aliphatischen Phosphinen organische Isocyanate Di- bzw. Trimere zu bilden vermögen (A.W. Hofmann, Ber. 3, 761 ff, 1870). Dabei wird beim Einsatz der aliphatischen Isocyanate nur die Bildung der Trimeren, der Isocyanurate, beobachtet, während die gleichen Katalysatoren bei den aromatischen Isocyanaten zu dimeren Produkten, den Uretidionen, führen (R.G. Arnold, J.A. Nelson, J.J. Verbanc, Chem. Rev. 57, 47 ff, 1957).

Die Di- und Trimerisierung wird unter anderem durchgeführt, um die Handhabung der Isocyanate in physiologischer Hinsicht unbedenklicher zu gestalten. Dimerisierte aromatische Diisocyanate sind bei der Herstellung von Polyurethanen und Polyharnstoffen begehrte Ausgangsprodukte, da sie bei erhöhter Temperatur in die monomere Form aufspalten und erst dann ihre volle Funktionalität beim Polyadditionsprozeß entfalten. Die Trimerisierung verläuft dagegen irreversibel. Die bekannten Dimeren auf Basis aromatischer Isocyanate besitzen die Unzulänglichkeit, zur Vergilbung neigende Kunststoffe zu liefern.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich ein sterisch gehindertes cycloaliphatisches Diisocyanat, das 3-Isocyanatomethyl-3.5.5-trimethylcyclohexylisocyanat, unter dem katalytischen Einfluß von tertiären Phosphinen in ein Gemisch von Oligomeren überführen läßt, das zum größten Teil aus dem Dimeren, nämlich dem N,N'-Bis-(1.3.3.-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexyl)-1.3.-diaz-2.4.-dioxo-cyclobutan, der folgenden Formel besteht:



Aufgrund der sterisch gehinderten, am Cyclohexylring gebundenen Isocyanatgruppe, die unter den Arbeitsbedingungen nicht oder nur im geringen Umfang zur Di- bzw. der Trimerisierung des 3-Isocyanatomethyl-3.5.5.trimethylcyclohexylisocyanat beiträgt, bleibt die Reaktion bei niedrigmolekularen, in organischen Lösungsmittel hervorragend löslicher Produkten stehen.

Zur Oligomerisierung wird das 3-Isocyanatomethyl-3.5.5.trimethylcyclohexylisocyanat entweder in reiner Form oder als Lösung in organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Paraffinkohlenwasserstoffen oder Estern mit 0,2-10 %, bevorzugt 0,5-3,0 % tertiären Phosphinen, bevorzugt Trialkylphosphinen, versetzt. Der Verlauf der Reaktion und das Ende können über den Isocyanatgehalt verfolgt werden. Je nach den Versuchsbedingungen, wie z.B. Reaktionstemperatur und Katalysatormenge stellt sich nach 8 Tagen bis zu 8 Wochen ein praktisch konstanter Gehalt an freien Isocyanatgruppen ein. Der Isocyanatgehalt des Oligomerengemisches hat sich dann etwa auf die Hälfte des Anfangswertes erniedrigt. Das molare Verhältnis von Dimeren- und Trimerenanteil beträgt etwa 2:1. schwankt jedoch je nach Versuchsbedingungen. Die Oligomerisierung des 3-Isocyanatomethyl-3.5.5.-trimethylcyclohexylisocyanats wird zwischen -25°C und +50°C, bevorzugt zwischen 0°C und 30°C durchgeführt. Selbstverständlich kann in den einzelnen Phasen der Oligomerisierung auch bei verschiedenen Temperaturen gearbeitet werden.

Trialkylphosphine katalysieren jedoch nicht nur die Bildung des Di- und Trimeren aus dem Monomeren, sondern auch die Um-

wandlung des Dimerenanteils in trimere Produkte, ohne daß sich der NCO-Gehalt maßgeblich ändert. Letztere Reaktion verläuft jedoch extrem langsam. Bei längeren Lagerzeiten empfiehlt sich daher die Desaktivierung des Katalysators mit alkylierenden oder generell salzbildenden Reagenzien, wie z.B. Benzoylchlorid. Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß mit dem Verfahren ein aliphatisches Diisocyanat in eine physiologisch unbedenklichere Form übergeführt wird, bei der nur ca. 20-25 % der Funktionalität irreversibel gebunden werden, und daß vor allem das weitere aus dieser Substanz vergiftungsresistente Polyurethane bzw. Polyharnstoffe aufgebaut werden können. Da ca. 25-30 % des Isocyanatgehaltes erst bei 120-150°C wieder aufspalten, läßt sich mit dem Oligamerengemisch aus dem 3-Isocyanatomethyl-3.5.5-trimethylcyclohexylisocyanat eine gesteuerte, schrittweise Vernetzung durchführen.

Beispiele:

A. Herstellung

- 1.) 200 Teile 3-Isocyanatomethyl-3.5.5-trimethylcyclohexylisocyanat werden mit 6 Teilen Tributylphosphin gemischt und unter Stickstoff 8 Tage bei 20°C behalten. Der Gehalt an Isocyanat (-NCO) ist von 36,7 % auf 19,4-19,6 % gefallen. Nach einer thermischen Behandlung des Oligamerengemisches von 30 min bei 150°C wird ein Gehalt an Isocyanat von 28,0 % bestimmt. Die Zunahme des Gehaltes an freien Isocyanatgruppen nach dem Erhitzen auf 150°C rührt von der Aufspaltung des Dimeren, des N,N'-Bis (1.3.3-trimethyl-5-isocyanato-methylcyclohexyl)1.3-diaza-2.4-dioxocyclobutan, her.

- 2.) 500 Teile 3-Isocyanatomethyl-3.5.5.trimethylcyclohexylisocyanat werden mit 5 Teilen Tributylphosphin gemischt und unter Stickstoff 3-4 Wochen bei Raumtemperatur belassen. In dieser Zeit erniedrigt sich der bei 20°C zu ermittelnde Isocyanatgehalt von 37,4 auf 18,5-18,7 %. Nach einer thermischen Aufspaltung über 3 h bei 105°C ergibt sich 28,7 % NCO und nach einer Behandlung von 1 h bei 125°C läßt sich 28,4 % NCO ermitteln.
- 3.) 100 Teile Isocyanatomethyl-3.5.5.trimethylcyclohexylisocyanat werden mit 1 Teil Tributylphosphin versetzt und 14 Tage bei 5°C aufbewahrt. Der Isocyanatgehalt sinkt in dieser Zeit auf 18,7 % NCO ab. Nach der Einwirkung von einer Temperatur von 150°C über 30 min läßt sich ein Gehalt an Isocyanat von 30,1 % titrimetrisch ermitteln.

B. Anwendung

Mit einem wie unter Beispiel A.2 geschilderten Ansatz wird ein Polyurethanlack formuliert, auf 1 mm Stahlblech ohne Grundierung aufgezogen und bei 150°C 30 min eingebrannt. Isocyanat und Polyester werden im Äquivalentverhältnis 1:1 eingesetzt. Dabei wird ein zur Polyurethanbildung zur Verfügung stehender Isocyanatgehalt des oligomerisierten 3-Isocyanatomethyl-3.5.5.trimethylcyclohexylisocyanates bei 150°C von 28,0 % zu Grunde gelegt. Als Polyesterkomponente kommt ein mit Fettsäuren modifizierter aus Phthalsäure, Adipinsäure und Trimethylolpropan aufgebauter Polyester zum Einsatz. Der OH-Wert liegt bei 0,29 und das mittlere Molekulargewicht beträgt ca. 1700 g/Mol. Der Lack wurde mit 50 % Titandioxid Kronos RN56^(R), bezogen auf das Bindemittel, pigmentiert.

Lackeigenschaften:

Pendelhärte nach König:	181	sec.
Erichsen-Tiefung:	10,4	mm
Glanz nach Dr. Lange:	100	%

Nach 7-tägiger Bestrahlung mit UV-Licht traten keine Vergilbungserscheinungen auf. Bei einer ernennten Vermessung des

Lackes nach der UV-Bestrahlung konnten die oben angeführten Meßdaten in praktisch unveränderter Form ermittelt werden.

P a t e n t a n s p r u c h

Verfahren zur Herstellung eines Gemisches von Di-
und Trimeren eines cycloaliphatischen Diisocyanates,
dadurch gekennzeichnet, daß das monomere Diisocyanat
3-Isocyanatomethyl-3.5.5.trimethylcyclohexylisocyanat
ist.